

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-255331

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

C01F 17/00

C01B 13/32

(21)Application number : 08-071667

(71)Applicant : ADACHI KINYA

(22)Date of filing : 27.03.1996

(72)Inventor : ADACHI KINYA

MACHIDA KENICHI

MASUI TOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF MONODISPERSED HYPERFINE PARTICLES OF OXIDE OF RARE EARTH ELEMENT BY INVERSE MICELLE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain hyperfine particles of a monodispersed rare earth oxide having a very small average particle diameter by forming inverse micelle of a surfactant in a nonpolar org. solvent, solubilizing an aq. soln. contg. ions of a rare earth element and a precipitant in the micelle and allowing them to react with each other after mixing.

SOLUTION: Inverse micelle formed by a surfactant in a nonpolar org. solvent such as cyclohexane is used as a reaction field, an aq. soln. contg. ions of a rare earth element and a precipitant such as an ammonia soln. are solubilized in the micelle and they are allowed to react with each other after mixing to produce the objective monodispersed hyperfine particles of oxide of the rare earth element having $\leq 5\text{nm}$ average particle diameter. When an aq. soln. of salts of various rare earth elements is used as starting material, hyperfine particles of multiple oxide of the rare earth elements are easily produced.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Mean particle diameter is a monodisperse rare earth oxide ultrafine particle and a multiple oxide ultrafine particle of 5 nanometers or less.

[Claim 2]Solution containing various rare earth ions which made a reaction field an inside of reversed micelle which a surface-active agent forms into a nonpolar organic solvent, and were solubilized in reversed micelle, Art of manufacturing a monodisperse rare earth oxide and a multiple oxide ultrafine particle of nano metric size by making a precipitation reagent solubilized similarly mixing and reacting inside reversed micelle, respectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Mean particle diameter of this invention is very small, and it is related, without the art of manufacturing the ultrafine particle of a rare earth oxide and a multiple oxide excellent in monodisperse nature simple.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since particle size distribution is large and the shape of particles has dispersion in the conventional rare earth oxide particles in the top where particle diameter is large, An electronic industry material, functional-ceramics material, a phosphor material, a catalyst material, etc. need processes, such as grinding for equalizing particle diameter, and a classification, on the occasion of use in the field as which advanced elaboration is demanded especially in recent years. For this reason, problems, such as mixing of the impurity accompanying complication, complicated-izing, and this of the operation in a particle production process, arise.

[0003]

[SUBJECT that an invention will be solved] The purpose of this invention is to provide the very small monodisperse rare earth oxide ultrafine particle of mean particle diameter which could not be accomplished, multiple oxide ultrafine particles, and those manufacturing methods in manufacturing methods, such as the conventional coprecipitation method, a hydrolysis method, a homogeneous precipitation method, and a hydrothermal method.

[0004]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the aforementioned purpose, it is effective to prevent grain growth by advancing a hydrolysis reaction in a reaction field where a size was limited physically. A reverse micellar solution of precipitation reagents including an ammonia solution or urea which made solution of rare earth salt including a rare earth nitrate solubilize inside reversed micelle, and solubilized this similarly in this invention, Rare earth oxide ultrafine particles including yttrium oxide and cerium oxide and a multiple oxide ultrafine particle are manufactured in the state of mono dispersion by making it react at a room temperature under ordinary pressure.

[0005]

[Function]In this invention, the very small rare earth oxide ultrafine particle and multiple oxide ultrafine particle of mean particle diameter can be manufactured by mono dispersion, without using high voltage and a high temperature process.

[0006]Manufacture adds the solution containing the rare earth ions of the specified quantity into the nonpolar organic solvent which dissolved KOSAFKUTANTO a surface-active agent and if needed, After solubilizing by formation of reversed micelle, it can carry out easily by mixing with the solution which solubilized an ammonia solution or urea in reversed micelle similarly. High-speed centrifugal separation of the generated precipitation particles is carried out, and hydrocarbon, alcohol, acetone, petroleum ether, etc. wash them.

[0007]Since it is possible to use the reagent of a high grade for a starting material in this invention, it is useful also as a means to obtain the oxide ultrafine particle of a high grade extremely. In a room temperature, a monodisperse multiple oxide ultrafine particle can be manufactured by the same method as a two-component system oxide under ordinary pressure by using the solution which contains two or more kinds of metal ions in a source material.

[0008]

[Example]According to the operation and the manufacturing process which are shown in drawing 1, the monodisperse ultrafine particle of various oxides including a rare earth oxide or a multiple oxide can be manufactured.

[0009]The following processes performed operation and manufacture. Into nonpolar organic solvents, such as cyclohexane, a surface-active agent or a surface-active agent, and the mixed solution of middle-class alcohol of the carbon numbers 4-8 which are KOSAFKUTANTO are added, and the reversed micelle of a surface-active agent is made to generate. Solubilized the precipitation reagent which makes the solution and the hydrolysis reaction containing various

rare earth ions cause in the above-mentioned reversed micelle, respectively, and mix both, stir, it was made to react at a room temperature, and hydrocarbon, acetone, and alcohol washed the generated precipitation. Thereby, various kinds of very small rare earth oxide ultrafine particles of mean particle diameter including cerium oxide were obtained.

[0010] From transmission type high resolution electron microscope observation of the obtained ultrafine particle, generation of the ultrafine particle of the nano metric size to which particle diameter was dramatically equal was checked. From the restriction view electron diffraction ring, it was checked that the obtained ultrafine particle is already an oxide.

[0011] Drawing 2 is a particle-size-distribution figure of the cerium oxide ultrafine particle which the reverse micellar solution which solubilized cerium nitrate solution, and the solution which solubilized the ammonia solution similarly were made to react, and was compounded. The particle diameter of generation particles was distributed over 1.6-5.6 nm, and the figure showed that the average value was 3.4 nm.

[0012] The ultrafine particle obtained by setting the standard deviation of the particle size distribution to 0.72 nm became clear [excelling also in monodisperse nature extremely].

[0013]

[Effect of the Invention] This invention is the art of manufacturing the very small monodisperse rare earth oxide ultrafine particle and multiple oxide ultrafine particle of particle diameter simple. For this reason, manufacture of various kinds of multiple oxide ultrafine particles is also attained by using various rare-earth-salt solution for a starting material by using for a starting material the solution which contains two or more metal ions so that it is possible to manufacture the target rare earth oxide ultrafine particle easily.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a manufacturing process figure of the monodisperse rare earth oxide ultrafine particle which made the inside of reversed micelle the reaction field.

[Drawing 2]It is the particle-size-distribution figure of a cerium oxide ultrafine particle which manufactured by the reversed micelle method.

[Translation done.]

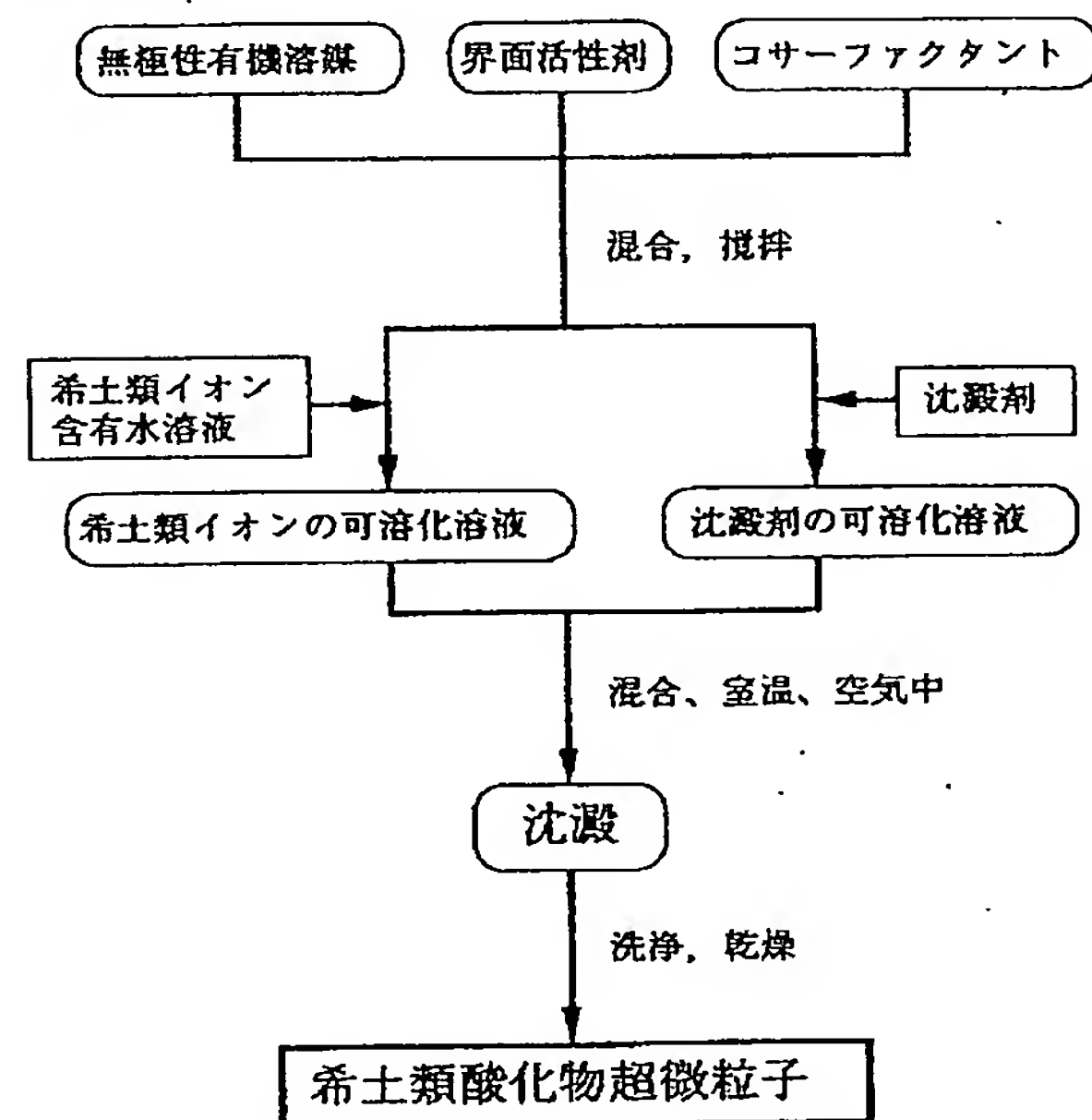
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

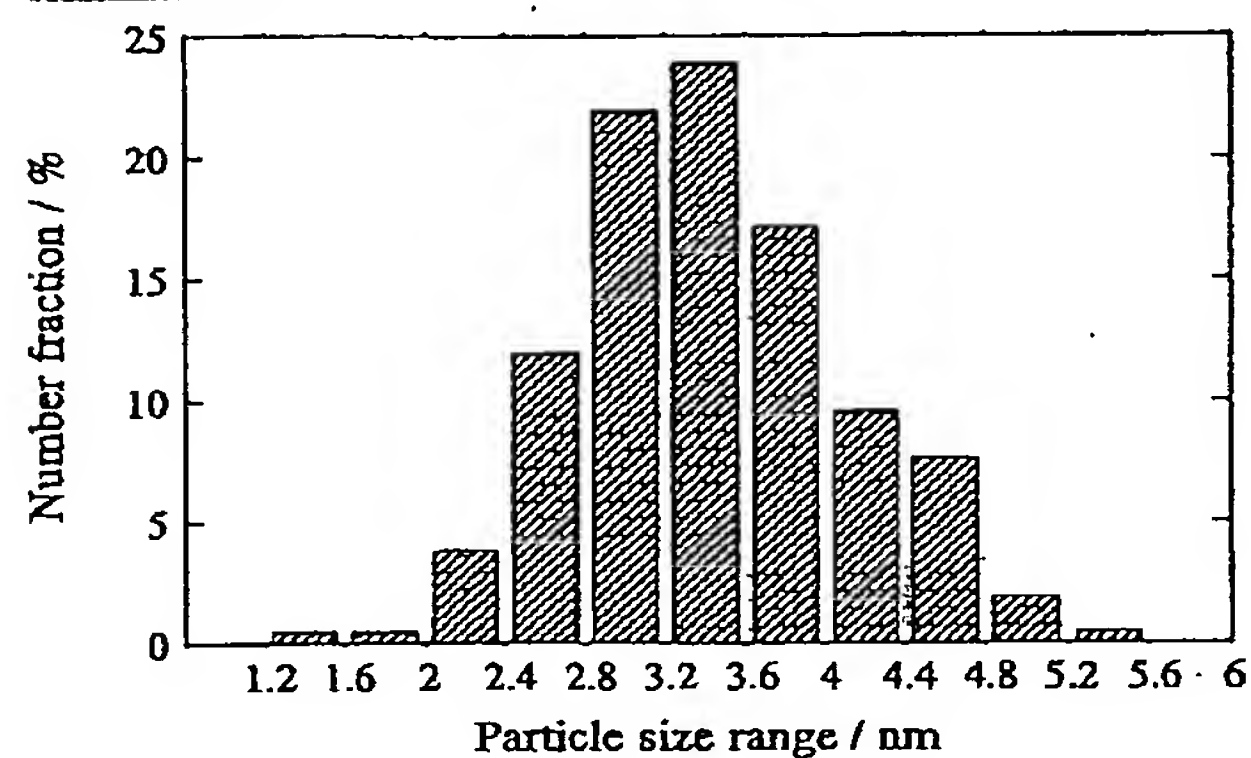
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255331

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

| (51)IntCl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 1 F 17/00 | | | C 0 1 F 17/00 | B |
| C 0 1 B 13/32 | | | C 0 1 B 13/32 | |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平8-71667

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 391054626

足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345-9

(72)発明者 足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345番9号

(72)発明者 町田 憲一

大阪府箕面市粟生間谷西1丁目4番5-
401号

(72)発明者 増井 敏行

大阪府吹田市青山台1丁目2番C20-103
号

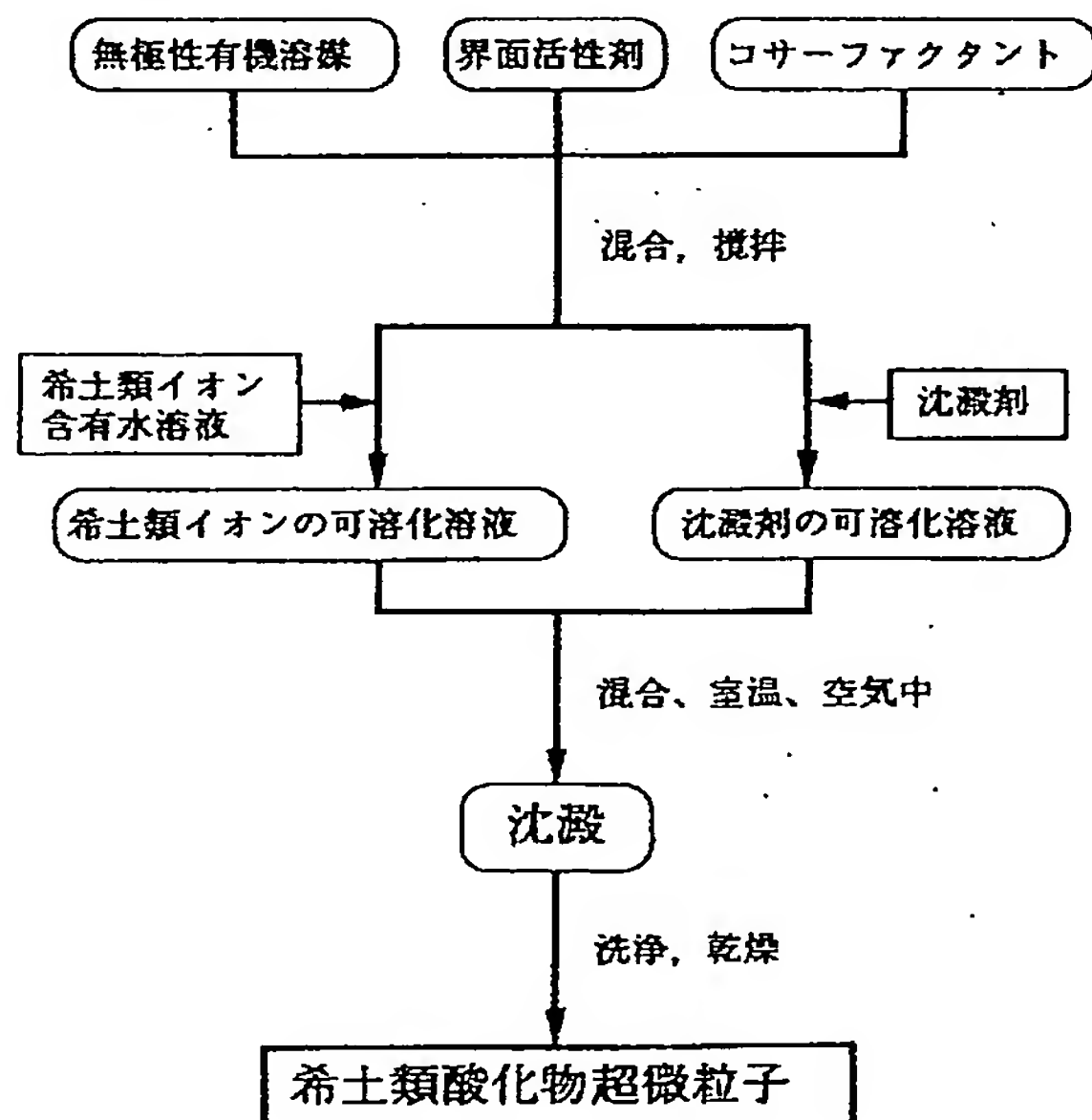
(54)【発明の名称】 逆ミセル法による単分散希土類酸化物超微粒子の製造

(57)【要約】

【目的】 逆ミセル内部を反応場とし、ナノメートルサイズの単分散希土類酸化物超微粒子を合成する。

【構成】 非極性有機溶媒中において界面活性剤が形成する逆ミセル内に各種の希土類イオンを含む水溶液および沈澱剤を各々可溶化させた後、両者を混合して逆ミセル内部で可水分解反応を起こさせることにより、ナノメートルサイズの単分散希土類酸化物あるいは複合酸化物超微粒子を製造する。

【効果】 本発明は、5ナノメートル以下の平均粒径で、かつ粒度分布の非常に狭い単分散の希土類酸化物超微粒子を合成できると共に、複数の金属イオンを含む溶液を原料に用いることによって、容易に複合酸化物超微粒子を製造することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が5ナノメートル以下の単分散希土類酸化物超微粒子および複合酸化物超微粒子。

【請求項2】 無極性有機溶媒中において界面活性剤が形成する逆ミセル内部を反応場とし、逆ミセル内に可溶化された種々の希土類イオンを含む水溶液と、同様に可溶化された沈澱剤とを、それぞれ逆ミセル内部で混合および反応させることにより、ナノメートルサイズの単分散希土類酸化物ならびに複合酸化物超微粒子を製造する技術。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平均粒径が極めて小さく、かつ単分散性に優れた希土類酸化物および複合酸化物の超微粒子を簡便に製造する技術、に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の希土類酸化物微粒子では、粒径が大きい上に粒度分布が広く粒子の形状にばらつきがあるために、電子材料、機能性セラミックス材料、蛍光体材料および触媒材料等、近年特に高度精密化が要求されている分野での使用に際し、粒径を均一化するための粉碎および分級等の工程を必要としている。このため、粒子製造工程における操作の複雑化および煩雑化、ならびにこれに伴う不純物の混入等の問題が生ずる。

【0003】

【発明が解決しようという課題】本発明の目的は、従来の共沈法、加水分解法、均一沈澱法および水熱法等の製造法では成し得なかった、平均粒子径の極めて小さい単分散の希土類酸化物超微粒子ならびに複合酸化物超微粒子、およびそれらの製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためには、物理的に大きさの限定された反応場において加水分解反応を進行させることにより粒成長を防ぐことが有効である。本発明では、希土類硝酸塩を始めた希土類塩の水溶液を逆ミセル内部に可溶化させ、これを同様に可溶化したアンモニア水または尿素を始めた沈澱剤の逆ミセル溶液と、常圧下、室温で反応させることで酸化セリウム、酸化セリウムを始めた希土類酸化物超微粒子、および複合酸化物超微粒子を単分散状態で製造する。

【0005】

【作用】本発明では、高圧、高温プロセスを用いることなしに、単分散で平均粒径の極めて小さい希土類酸化物超微粒子ならびに複合酸化物超微粒子を製造することができる。

【0006】製造は、所定量の希土類イオンを含む水溶液を、界面活性剤および必要に応じてコサーファクタントを溶解した非極性有機溶媒中に加え、逆ミセルの形成

により可溶化したのち、同様にアンモニア水あるいは尿素を逆ミセル内に可溶化した溶液と混合することで容易に行うことができる。生成した沈澱粒子は高速遠心分離され、炭化水素、アルコール、アセトン、石油エーテル等により洗浄する。

【0007】さらに、本発明では出発物質に高純度の試薬を用いることが可能であるため、極めて高純度の酸化物超微粒子を得る手段としても有用である。また、原料物質に2種類以上の金属イオンを含む溶液を用いることにより、常圧下、室温において、2成分系酸化物と同様の方法で単分散の複合酸化物超微粒子を製造することができる。

【0008】

【実施例】図1に示す操作および製造工程により、希土類酸化物を始めとする各種酸化物または複合酸化物の単分散超微粒子を製造することができる。

【0009】操作および製造は、以下の工程により行った。シクロヘキサン等の無極性有機溶媒中に、界面活性剤あるいは界面活性剤とコサーファクタントである炭素数4~8の中級アルコールの混合溶液を加え、界面活性剤の逆ミセルを生成させる。種々の希土類イオンを含む水溶液および加水分解反応を起こさせる沈澱剤を上記の逆ミセル内にそれぞれ可溶化し、室温にて両者を混合、攪拌して反応させ、生成した沈澱を炭化水素、アセトン、アルコールにより洗浄した。これにより、酸化セリウムを始めとする平均粒径の極めて小さい各種の希土類酸化物超微粒子が得られた。

【0010】得られた超微粒子の透過型高分解能電子顕微鏡観察より、粒子径の非常に揃ったナノメートルサイズの超微粒子の生成が確認された。また制限視野電子線回折リングからは、得られた超微粒子がすでに酸化物であることが確認された。

【0011】図2は、硝酸セリウム水溶液を可溶化した逆ミセル溶液と、アンモニア水を同様に可溶化した溶液とを反応させて合成した酸化セリウム超微粒子の粒径分布図である。図より、生成粒子の粒径は1.6~5.6nmに分布しており、その平均値は3.4nmであることが分かった。

【0012】更に、その粒径分布の標準偏差は0.72nmとなり、得られた超微粒子は極めて単分散性にも優れていることが明らかとなった。

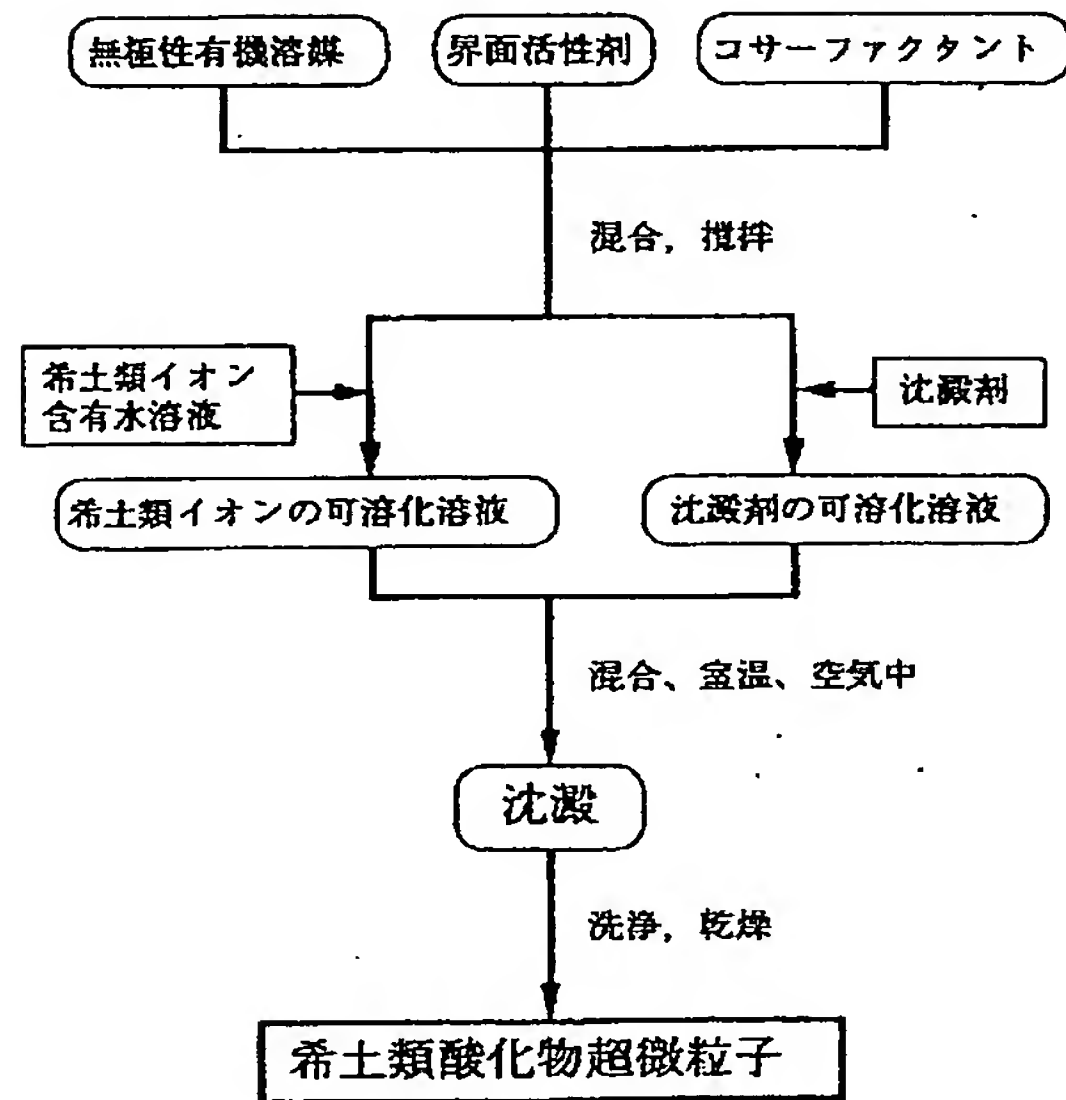
【0013】

【発明の効果】本発明は、粒子径の極めて小さい単分散の希土類酸化物超微粒子、および複合酸化物超微粒子を簡便に製造する技術である。このため、出発原料に種々の希土類塩水溶液を用いることにより容易に目的の希土類酸化物超微粒子を製造することが可能であり、また複数の金属イオンを含む溶液を出発物質に用いることで各種の複合酸化物超微粒子の製造も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】逆ミセル内部を反応場とした単分散希土類酸化物超微粒子の製造工程図である。

【図1】



【図2】逆ミセル法で製造した酸化セリウム超微粒子の粒径分布図である。

【図2】

